

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭60-229944

⑤ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和60年(1985)11月15日

C 08 L 49/00

C 08 K 3/10

H 01 B 1/12

CAH

6681-4J

6681-4J

8222-5E

審査請求 有 発明の数 2 (全7頁)

⑬ 発明の名称 有機導電性材料の製造方法

⑭ 特 願 昭59-87211

⑮ 出 願 昭59(1984)4月27日

⑯ 発 明 者 松 田 宏 雄 茨城県新治郡桜村吾妻1丁目408-302

⑰ 発 明 者 中 西 八 郎 茨城県新治郡桜村並木3丁目669-101

⑱ 発 明 者 田 中 芳 雄 茨城県筑波郡谷田部町松代5丁目722-1

⑲ 発 明 者 飯 島 誠 一 郎 茨城県新治郡桜村吾妻1丁目603-612

⑳ 発 明 者 加 藤 政 雄 茨城県新治郡桜村上広岡460-167

㉑ 出 願 人 工 業 技 術 院 長

㉒ 指定代理人 工業技術院 繊維高分子材料研究所長

明 細 書

電圧を印加して高導電化させることを特徴とする有機導電性材料の製造方法。

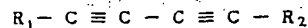
1. 発明の名称 有機導電性材料の製造方法

2. ジアセチレン化合物の一般式

2. 特許請求の範囲



1. 一般式



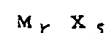
で表わされるジアセチレン化合物に、該ジアセチレン化合物1モル当り $10^{-3}$ ~10モルの割合で、  
一般式



で表わされる、無機塩類、有機塩類の中から選ばれる少なくとも1種のドーピング成分を添加し、次いで、これを重合させたのち、成形し、その成形体の両端に電極をもうけて、その間に

において、置換基 $R_1$ と $R_2$ とは、同じであっても又は異なってもよく、水素、ハロゲン、金属、アルキル、アルケニル、アルキニル、アリール、アルカリール、アラールキル基、又はそれらに、ハロゲン、アルコール、カルボキシル、アミン、アミド、ウレタン、エステル、スルホニル、スルホキシル、スルフィニル、シリル、シロキシル、ケト、アルデヒド、ホスホロ、ホスファート基を含む置換基の中から選ばれることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の有機導電性材料の製造方法。

3. 無機塩類、有機塩類の一般式



において、Mが、

Ag, Cu, Co, Fe, Mn, Cr, Li, Na, K, Mg, Ca,  
 $N(CH_3)_4$ ,  $N(C_2H_5)_4$ ,  $N(C_3H_7)_4$ ,  $N(C_4H_9)_4$ ,  
 $N-Ph_4$ .

であり、Xが、

Cl, Br, I,  $ClO_4$ ,  $BF_4$ ,  $PF_6$ ,  $AsF_6$ ,  $NO_3$ ,  $SbF_6$ ,  
 $SO_3$ ,  $SO_4$ ,  $SO_3-Ph$ ,  $CO_3$

( $r = 1 \sim 3$ ,  $s = 1 \sim 3$  の整数)

の中から選ばれることを特徴とする特許請求の  
 範囲第1項記載の有機導電性材料の製造方法。

#### 4 一般式



に、ハロゲン、アルコール、カルボキシル、  
 アミン、アミド、ウレタン、エステル、スルホ  
 ニル、スルホキシル、スルフィニル、シリル、  
 シロキシル、ケト、アルデヒド、ホスホロ、ホ  
 スファート基を含む置換基の中から選ばれるこ  
 とを特徴とする特許請求の範囲第4項記載の有  
 機導電性材料の製造方法。

#### 6 無機塩類、有機塩類の一般式



において、Mが、

Ag, Cu, Co, Fe, Mn, Cr, Li, Na, K, Mg, Ca,  
 $N(CH_3)_4$ ,  $N(C_2H_5)_4$ ,  $N(C_3H_7)_4$ ,  $N(C_4H_9)_4$ ,  
 $N-Ph_4$ .

であり、Xが、

Cl, Br, I,  $ClO_4$ ,  $BF_4$ ,  $PF_6$ ,  $AsF_6$ ,  $NO_3$ ,  $SbF_6$ ,

で表わされるジアセチレン化合物に、該化合物  
 中に該ジアセチレン化合物1モル当り $10^{-3} \sim 10$   
 モルの割合で、一般式



で表わされる無機塩類、有機塩類の中から選ば  
 れる少なくとも1種のドーピング成分を添加し、  
 次にこれを成形したのち、その成形体の両端  
 に電極をもうけて、その間に電圧を印加しなが  
 ら、重合させて高導電化させることを特徴とす  
 る有機導電性材料の製造方法。

#### 5 ジアセチレン化合物の一般式



において、置換基 $R_1$ と $R_2$ とは、同じであっても  
 又は異なってもよく、水素、ハロゲン、金  
 属、アルキル、アルケニル、アルキニル、アリ  
 ール、アルカリール、アラールキル基、又はそれ

$SO_3$ ,  $SO_2$ ,  $SO_3-Ph$ ,  $CO_3$

( $r = 1 \sim 3$ ,  $s = 1 \sim 3$  の整数)

の中から選ばれることを特徴とする特許請求の  
 範囲第4項記載の有機導電性材料の製造方法。

#### 3. 発明の詳細な説明

本発明は、新規な有機導電性材料の製造方法  
 に関するものである。さらに詳しく言えば、本発  
 明は、ジアセチレン化合物に、無機塩類、有機塩  
 類を加えて重合させ、その成形体に電圧を印加す  
 ることにより、高導電化させることを特徴とする  
 有機導電性材料の簡単な製造方法を提供するもの  
 である。

近年、エレクトロニクス産業の著しい技術進歩  
 に伴い、各種目的に適合したエレクトロニクス部  
 品用材料の開発が急務となってきた。その中の1  
 つとして、たわみ性、加工性、耐薬品性の優れて  
 いる点で、有機材料を主体とする導電材料が、配

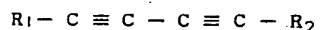
導電材料、電極材料、センサー、光電変換素子、メモリー素子、分子デバイスとして注目されている。

従来、有機導電性材料としては、例えば、ポリアセチレン、ポリ(p-フェニレン)、ポリフェニレンスルフィド、ポリピロールなどにドーピング成分を添加させたものが知られており、これらは、 $10^{-1} \sim 10^3 \text{ S cm}^{-1}$ 程度の電気伝導度を示すが、無機導電材料に比べればかなり低く、安定性にも劣るため実用上まだ十分なものとは言えない。

本発明者らは、実用化可能な有機導電性材料について研究を重ね、先に、ジアセチレン高分子化合物を主体とし、これにドーピング成分を加える方法として、ジアセチレン化合物結晶をドーパント雰囲気中重合させる又はジアセチレン化合物をドーピング成分の存在下で結晶化させついで該結晶を重合させるというドーピング固相重合法で、 $10^{-1} \text{ S/cm}$ 程度の導電率を有する高分子結晶となることを見いだしたが、さらにこのような、高強度材料かつ有機導電性材料の素材として有用なジアセチレン化合物にドーピング成分を添加し、次の

に電極をもうけて、その間に電圧を印加しながら重合して高導電化させることを特徴とする有機導電性材料の製造方法を提供するものである。

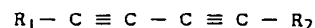
本発明に用いるジアセチレン化合物とは、一般式



において、置換基  $R_1$  と  $R_2$  とは同じであっても、又は異なってもよく、水素、ハロゲン、金属、アルキル、アルケニル、アルキニル、アリール、アルカリール、アラルキル基、又はそれらに、ハロゲン、アルコール、カルボキシル、アミン、アミド、ウレタン、エステル、スルホニル、スルホキシル、スルフィニル、シリル、シロキシル、ホスホロ、ホスファート、ケト、アルデヒド基等の中から選ばれるものであり、基本的には、共役ジアセチレン基を有する化合物の総称であって、その各種誘導体が包含される。それらの代表的なものとしては、例えば、2,4-ヘキサジイン、1,4

でこれを重合させたのち、成形して両端に電極をつけるか、又は、重合前に成形して両端に電極をつけ、それらに電圧を印加することによって高導電化させるという、簡単な有機導電性材料の製造方法を見だし、本発明をなすに至った。

すなわち、本発明は、一般式



で表わされるジアセチレン化合物に、該ジアセチレン化合物 1 モル当り  $10^{-3} \sim 10$  モルの割合で、一般式



で表わされる、無機塩類、有機塩類の中から選ばれる少なくとも 1 種のドーピング成分を添加する。次いで、これを重合させたのち、成形し、その成形体の両端に電極をもうけて、その間に電圧を印加するか、又は、先に成形し、その成形体の両端

ジフェニルブタジイン、1,11,13,23-テトラコサテトラインらやそれらの誘導体のごとき炭化水素化合物類；3,5-オクタジイン-1,8-ジオールのごときアルコール類、及びこれらのカルボン酸、スルホン酸等のエステル類；1,4-ジビリジル-1,3-ブタジイン、1,6-ジビリジル-2,4-ヘキサジイン、のごとき複素環化合物及びその誘導体類；1,3-ブタジイン-1,4-ジカルボン酸、ヘキサデカ-13,15-ディノイック酸らのごとき酸類及びこれらのエステル、アミド、ウレタン、塩類；ビス(1,3-ペンタジイニル)水銀のごとき金属アセチリド類；及び0,0-ビスフェニルグルタラトジアセチレンのごとき環状アセチレン類などを挙げることができる。これらのジアセチレン化合物は、通常単独成分で用いられるが、必要に応じて2種以上を併用することもできる。

また、本発明の方法に用いられる無機塩類、有機塩類などのドーピング成分とは、一般式、



において、Mが、

Ag, Cu, Co, Fe, Mn, Cr, Li, Na, K, Mg, Ca,  
N(CH<sub>3</sub>), N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, N(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>, N(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>, N-Ph<sub>4</sub>

などであり、Xが

Cl, Br, I, ClO<sub>4</sub>, BF<sub>4</sub>, PF<sub>6</sub>, NO<sub>3</sub>, SbF<sub>6</sub>, SO<sub>3</sub>,  
SO<sub>4</sub>, SO<sub>3</sub>-Ph, CO<sub>3</sub>

( $r = 1 \sim 3$ ,  $s = 1 \sim 3$ の整数)

等の中から選ばれるものである。例えば、AgClO<sub>4</sub>, AgNO<sub>3</sub>, CuCl<sub>2</sub>, LiClO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, MgCO<sub>3</sub>, などの無機塩類、N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>, N(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>AsF<sub>6</sub>, LiSO<sub>3</sub>-Ph, などの有機塩類であり、これらのドーピング成分は、単独で用いてもよいし、また2種以上混合して用いてもよい。

これらのドーピング成分を、ジアセチレン化合物

また、本発明の第2の方法においては、ドーピング成分を添加したジアセチレン化合物を成形させたのち、その成形体の両端に電極をもうけて、その間に電圧を印加しながら重合させる。

ジアセチレン化合物にドーピング成分を添加した試料の成形は、通常の旋削成形器でベレット状にする、高圧重合の際に成形されたものをそのまま用いる等の成形方法が考えられるが、どのような方法でもさしつかえない。

その成形物の両端に電極をもうける方法としては、金ペースト、銀ペースト、カーボンペーストなどの導電性ペーストを塗布する、金、銀、アルミニウムなどの金属を蒸着する、金板、白金板、銀板などではさみつける等の方法がある。

このような両端に電極をつけた成形物に電圧を印加する方法としては、電池、安定化電源などが挙げられ、直流、交流いずれでもさしつかえない。電圧は、数ミリボルトから数十ボルトの間で、適宜選択される。しだいに試料の導電性が増加してくると、小さな電圧を印加しただけで流れる電流

に添加する方法としては、単純に混合する、両者とも可溶性溶媒中に混合して溶解し、ジアセチレンを結晶化させる、等の方法があげられるが、どのような方法であってもさしつかえない。

また、ドーピング成分の含有量は、必要な電気伝導性によって、ジアセチレン化合物1モル当り10<sup>-3</sup>~10モルの割合の間で選択される。

ドーピング成分を添加したジアセチレン化合物の重合は、通常のジアセチレン化合物の重合と同様に行なうことができるのは、容易に類推できるところであり、具体的には、試料の融点以下の熱、紫外線、X線、 $\gamma$ 線などの放射線、試料の分解温度以下で、数千~数十万気圧の高圧力などに、試料固体を数分~数十時間の間さらすことによって、重合体とすることができる。一般に、重合体の重合度は、数十~数千の間となる。

本発明の第1の方法においては、ドーピング成分を添加したジアセチレン化合物を重合させたのち成形し、その成形体の両端に電極をもうけて、その間に電圧が印加される。

値が大きくなるので、印加する電圧は小さくなる。

このようにして得た本発明の製造方法による有機導電性材料は、10<sup>-4</sup>~10 S/cm程度の導電率を有し、空気中などの一般的な環境で安定なばかりでなく、ジアセチレン高分子化合物の特徴である大きな弾性率も有しているので、各種電子部品、電極、センサー、光電変換素子などの材料として好適である。

次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

#### 実施例1

常法により合成、精製した2, 4-ヘキサジン-1, 6-ジオールのp-トルエンスルホン酸エステル(PTS) 418 mg (1 mmol)と過塩素酸銀(AgClO<sub>4</sub>) 207 mg (1 mmol)をアセトン20 mlに溶解し、スローエバポ法によってAgClO<sub>4</sub>がドーピング成分として含有されたPTS結晶を作成する。この結晶には、AgClO<sub>4</sub>がPTS 1 mmolに対して約5 mol%の割合で添加されていることが、Ag+

イオンの定量滴定により確認された。この結晶を、めのう乳鉢で十分粉碎後、ガラスアンプル中に真空封管して10MRの $\gamma$ 線を照射することにより重合体とした。重合体試料を約150mgとり、錠剤成形器により直径1.3cm、厚み0.06cm程度の円形ペレット状に成形した。このペレットの両面に銀ペーストを約0.5cm<sup>2</sup>の面積でぬって、白金線をリード線として、図1に示したように、電流計と安定化電源を接続して電圧を印加する。その際の電流-電圧の関係を図2に示した。はじめは、徐々に電圧を上げていくと、数Vで数 $\mu$ A程度流れるので抵抗は $10^6 \Omega$ ぐらいと測定されるが、ある電圧下では急激な抵抗減少がおり、同一な電流を流すために必要な電圧が降下する。さらに電圧印加を続けると、0.05Vで1mA流れるようになり、抵抗は50 $\Omega$ 、導電率にすると $2.4 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ となった。電圧印加により、導電性が $10^3$ 倍になった。この導電性は、空気中に1箇月以上放置しても変化しなかった。

#### 実施例2

で、電圧1Vを印加しながら8.3万気圧の圧力を12時間かけることにより、高圧重合させた。試料は、厚さ0.3cm、直径0.3cmの円形ペレット状に成形された重合体として得られ、二端子法で導電率を測定したところ、5 S/cmであった。

#### 実施例4

実施例3で作成したDCHDモノマーとCuClO<sub>4</sub>の混合粉末150mgを、錠剤成形器により、直径1.3cm、厚さ0.1cmの円形ペレット状に成形し、その両面に銀ペーストで面積0.5cm<sup>2</sup>の電極をつけて電圧3Vを印加しながら、120°Cで24時間熱重合して重合体とした。この電極構成のまま、二端子法で導電率を測定したところ、 $2 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ であった。

#### 実施例5

常法に従って、金属アセチリド型のジアセチレン化合物、ビス(1,3-ベタジニル)水銀(BPM)を合成、精製し、この化合物326mg(1mmol)にリチウムヘキサフルオロアルセナイト(LiAsF<sub>6</sub>)196mg(1mmol)を加え、さらにTH

実施例1で得られたPTSのAgClO<sub>4</sub>ドーブされたモノマー試料50mgを、テフロン製カプセルにつめ、パイロフェライト中に組み込んでリンク式加圧装置内で約5万気圧の高圧力を30分間かけることにより、高圧重合させた。この重合体試料は、すでに厚み0.2cm、直径0.3cmの円形ペレット状に成形された形で取り出されるので、この両面全体に金ペースト電極をつけ、実施例1と同様に電圧印加をした。0.1Vを1日印加した後、電流を測定すると67mA流れており、抵抗は1.5 $\Omega$ 、導電率は1.9 S/cmであった。

#### 実施例3

常法に従って1,6-ジカルバジイル-2,4-ヘキサジイン(DCHD)を合成、精製しジアセチレンモノマー結晶粉末とする。これに、ドーピング成分として過塩素酸銅(CuClO<sub>4</sub>)を30重量%加え、めのう乳鉢で十分粉碎しながら混合する。この試料50mgを実施例2と同様にテフロンチューブにつめ、両端に電極として白金板をつけて金箔でリードをとり、パイロフェライト中に組み込ん

で30mlを加える。このけん濁液をエバポレーションして、ジアセチレン化合物とドーピング成分の混合物とし、これを真空封管して120°Cで10時間加熱することにより重合体とした。この試料を、実施例1と同様に成形、電極取付けを行ない一定電流を流す方法で電圧を印加した。その電流と導電率の関係を図3に示す。この図は、抵抗が高い領域では、1.1Vの印加で、導電率のジャンプが見られ、抵抗が小さくなって大電流が流れるようになると、0.08Vの印加で同様の変化が見られることを示している。この試料の最終的な導電率は、 $8 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ となった。

#### 実施例6

常法に従って、合成、精製したヘキサデカ-13,15-ディノイック酸(HDDA)に塩化鉄(FeCl<sub>3</sub>)を50重量%加え、メタノールに溶解後、これをエバポレーションしてドーピング成分のFeCl<sub>3</sub>が均一に添加されたジアセチレンモノマーとし、これに紫外線を60時間照射して重合した。以下の処理は、実施例1と同様に行ない、得られた材料の導

電率は、 $3 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

#### 実施例 7

常法に従って合成、精製したビス(2,5-ジトリフルオロメチルフェニル)ブタジイン(FDA)に、ドーピング成分として $\text{AgClO}_4$ を10重量%加え、メタノールに一度溶解したのちエバポレーションして十分よく混合した粉末ジアセチレン結晶とした。これを真空封管して、 $\gamma$ 線を5MR照射することにより重合させた。以下の操作は、実施例1と同様に行ない、得られた材料の導電率は、 $10 \text{ S/cm}$ であった。

#### 実施例 8

実施例7において、ドーピング成分をテトラブチルアンモニウムヘキサフルオロホスフェート( $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NPF}_6$ )として同様な操作を行なった。得られた材料の導電率は、 $1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

#### 実施例 9

常法に従って、合成、精製したジ(m-アセチルアミノフェニル)ブタジイン(m-AAPB)に、ドーピング成分としてテトラエチルアンモニウム

ノマー1molに対して約20mol%の割合で添加されていることが、 $\text{Ag}^+$ イオンの定量滴定により確認された。この結晶を、めのう乳鉢で十分粉碎後、ガラスアンプル中に真空封管して50MRの $\gamma$ 線を照射することにより重合体とした。重合体試料を約100mgとり、錠剤成形器により直径1.3cm、厚み0.15cm程度の円形ペレット状に成形した。このペレットの両面に銀ペーストを約 $0.5 \text{ cm}^2$ の面積でぬって、白金線をリード線として、これに交流安定化電源を接続して周波数0.003 Hzで電圧3Vを印加する。電圧印加後10時間で試料を取はずし、導電率を測定すると $50 \text{ S/cm}$ となった。

#### 4. 図の簡単な説明

第1図は、本発明の有機導電性材料の製造方法における、試料に電圧を印加する方法の一例を示す概略図であって、図中符号1は電極、2はジアセチレンにドーピング成分を添加した試料、3は安定化電源、4は電流計である。

パークロレート( $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$ )を10重量%加え、アセトンに溶解後エバポレーションして、十分均一にドーピング成分が添加されたジアセチレンモノマー粉末とした。これを真空封管して、 $\gamma$ 線を600MR照射することにより重合体とした。この試料について、実施例1と同様に電圧を印加したところ、 $3 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ の導電率を示した。

#### 実施例 10

常法に従って、合成、精製した4,6-デカジイン-1,10-ジオールの $\alpha$ -ブトキシカルボニルメチルウレタンをジアセチレン化合物として用い、以下実施例1と同様の操作を行なった。得られた材料は、 $2 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ の導電率を示した。

#### 実施例 11

常法により合成、精製した1,11,13,23-テトラコサテトライン322mg(1mmol)と過塩素酸銀( $\text{AgClO}_4$ )207mg(1mmol)をアセトン20mlに溶解し、スローエバポ法によって $\text{AgClO}_4$ がドーピング成分として含有されたジアセチレン結晶を作成する。この結晶には、 $\text{AgClO}_4$ がジアセチレンモ

第2図は、本発明の有機導電性材料の製造方法における、試料に電圧Vを印加した際の電流Iとの関係を示すグラフである。また、第3図は、本発明の有機導電性材料の製造方法における、電圧印加の方法を定電流で行なった際の、電流に対する導電率の変化を示すグラフであり、図中の数字は導電率が急激に増加した時の電位を示している。

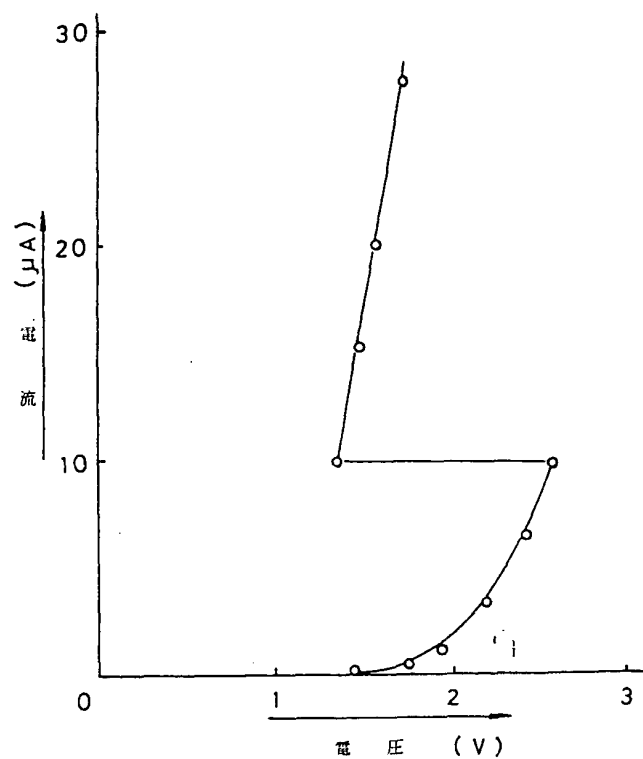
特許出願人 工業技術院長 川田 裕 郎

指定代理人 工業技術院繊維高分子材料研究所

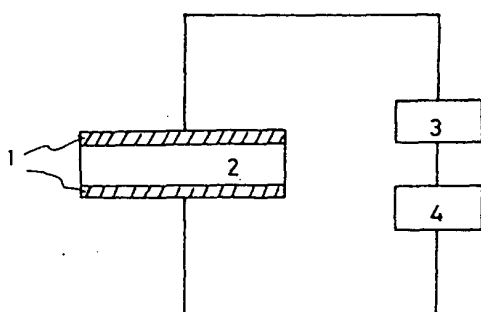
岡 太



第 2 圖



第 1 圖



第 3 圖

